

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—98467

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/90

識別記号

庁内整理番号  
Y 7268—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 空気極

草加市吉町4—1—8 ぺんてる  
株式会社草加工場内

⑮ 特 願 昭57—208800

⑯ 発 明 者 大田黒国彦

⑰ 出 願 昭57(1982)11月29日

草加市吉町4—1—8 ぺんてる

⑱ 発 明 者 出口勝男

株式会社草加工場内

草加市吉町4—1—8 ぺんてる

⑲ 出 願 人 ぺんてる株式会社

株式会社草加工場内

東京都中央区日本橋小網町7番  
2号

⑳ 発 明 者 棒伝吉

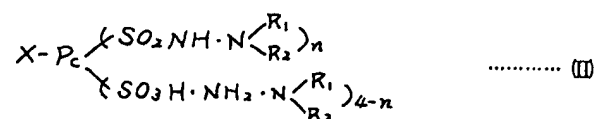
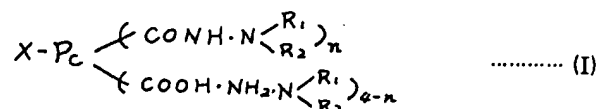
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

空気極

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)及び／又は(II)で示される含金属  
フタロシアニンのヒドラジドを炭素体に含有せ  
しめることを特徴とする空気極。



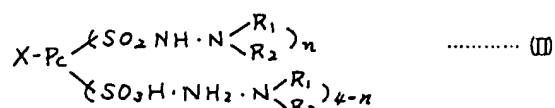
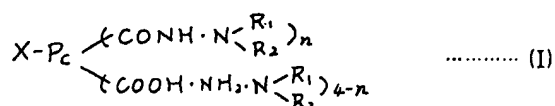
式中 X はクロム、鉄、コバルト、ニッケル、  
銅を、Pc はフタロシアニン残基を、n は  
3 又は 4 の整数を、R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> は水素、メチル  
基、エチル基を表わす。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は空気電池や燃料電池などに使用する  
空気極に関し、更に詳しくは優れた分極特性を  
有する空気極に関するものである。

従来空気電池や燃料電池などの空気極は活性炭  
などに酸素還元能力を高めるために金属フタロ  
シアニンなどの触媒を用いていたが、金属フタ  
ロシアニンは水に不溶のため、キノリンなどの  
有機溶媒に飽和になるまでに溶解し、この溶液  
に活性炭を浸漬し、引上げ乾燥し、有機溶媒を  
飛散させて活性炭表面に金属フタロシアニンを  
触媒として付着せしめていたが、溶解度が小さ  
いことから十分なる触媒量の付着は困難であっ  
た。更に金属フタロシアニンにスルホン基など  
の水溶性基をつけて、水に可溶にさせたものを  
使用して、上述の問題を解消せんとしたもので  
あるが、金属フタロシアニンのスルホン酸類は  
例えばアルカリ性の電解液に浸漬した場合に溶  
出し、触媒の役目を果さなくなる欠点があった。

本発明は、上述せる問題点を改良すべく、鋭意研究の結果、下記一般式(I)及び／又は(II)で示される含金属フタロシアニンのヒドラジドが空気の触媒として有効なることを見出し、本発明を完成したものである。



式中Xはクロム，鉄，コバルト，ニッケル，銅を，Pcはフタロシアニン残基を，nは3又は4の整数を， $R_1$   $R_2$ は水素，メチル基，エチル基を表わす。

本発明に使用する金属フタロシアニンのヒドラジドは、ヒドラジンまたはヒドラジド誘導体が昔から還元剤として使用されており、特に過

酸化水素( $H_2O_2$ )を爆発的に還元する性質に着目し、本来の金属フタロシアニンが有している過酸化水素の還元する能力を増加する性質を有することが判明した。

即ち、含金属フタロシアニンのヒドラジドは相当する含金属フタロシアニン固有の還元力と、カルボヒドラジド、スルホヒドラジドによる還元力との相乗効果が期待できるものと推考される。

次に本発明について詳細に説明する。

一般式(I)で示される含金属フタロシアニンのカルボヒドラジドは、相当する金属塩と、トリメリット酸無水物(4-カルボキシ無水フタル酸)、尿素、モリブデン酸アンモンを高沸点溶媒中200℃、16時間反応せしめて、相当する金属フタロシアニン4、4'、4'', 4'''-テトラカルボン酸を得る。精製は粗製品をその8~10倍量の濃硫酸に溶解し、氷水に注入し濾過水洗することによって行われる。

ヒドラジドを導入するためには、金属フタロシアニン4、4'、4'', 4'''-テトラカルボン酸をクロルスルホン酸、オキシ塩化磷、三塩化磷、五塩化磷などの塩素化剤でクロル化し、金属フタロシアニン4、4'、4'', 4'''-テトラカルボクロライドとする。

続いて、常法通りヒドラジンまたはヒドラジン誘導体と反応せしめることにより相当する金属フタロシアニン4、4'、4'', 4'''-テトラカルボクロライドを得る。

一般式(II)で示される含金属フタロシアニンのスルホヒドラジドは、相当する金属フタロシアニンをその8~10倍量のクロルスルホン酸中140℃4時間加熱し、氷中に注入し、析出する沈殿を濾過、水洗することにより金属フタロシアニン、テトラスルホクロライドを得る。

以下、常法通りヒドラジンまたはヒドラジン誘導体と反応せしめて金属フタロシアニン、テトラスルホヒドラジドを得る。

前述の金属フタロシアニン・テトラカルボクロライド、金属フタロシアニン・スルホクロライドと反応せしめるヒドラジンまたはヒドラジン誘導体としては、ヒドラジン、メチルヒドラジン、エチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジン、1,1-ジエチルヒドラジンがあげられる。

又、その基本骨格の金属フタロシアニンとしては安定なクロムフタロシアニン、鉄フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、銅フタロシアニンが使用できる。炭素体へ本発明の含金属フタロシアニンのヒドラジドの含有方法は次のようにして行なう。

1) フーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラックや木材、木炭、ヤシ殻炭、バーン核炭、石炭、石油残渣、合成樹脂、有機廃棄物などを使用して作られた活性炭、黒鉛などに本発明の含金属フタロシアニンのヒドラジ

ドを加え、押出成形、加圧成形などにより容易に空気極を得ることが出来る。

- 2) 含金属フタロシアニンのヒドラジドを加えないで炭素体を成形し、次に含金属フタロシアニンのヒドラジドの分散体を吸着せしめて空気極を得ることも出来る。

本発明の空気極における含金属フタロシアニンのヒドラジドの付着量は、空気極としての性能・強度を考慮すれば0.1～10重量%が望ましい。

以下実施例に従い、本発明を説明するが、実施例中「部」とあるのは「重量部」を示す。

#### 実施例 1.

- ① 鉄フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - カルボヒドラジドの合成

無水トリメリット酸(4カルボキシ無水フタル酸)、無水塩化第一鉄、尿素、モリブデン酸アンモニウムおよびモノクロル

75%)

- ② 空気極の製造

ヤシ殻活性炭10部、黒鉛10部、熱可塑性樹脂5部、鉄フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラカルボヒドラジド1部を混合し、押出成形により直径10mmの丸棒を得る。これを200℃に加熱し、空気極を得た。

#### 比較例 1.

実施例1中の鉄フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラカルボヒドラジドの代りに同量の鉄フタロシアニンを使用し、実施例1の方法に準じて空気極を得る。

#### 実施例 2.

- ① クロム・フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラキス(β, β-ジメチルヒドラジド)の合成

実施例1の①に準じ、無水塩化第一鉄の代りに無水塩化クロムを使用した。

ナフタリンを200℃8時間加熱する。反応後熱濾過し、不純物をアセトン抽出して粗製の鉄フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラカルボン酸を得る。(収率90%)粗製品をその10倍量の濃硫酸に溶かし、氷水中に注入し、濾過、水洗、80℃乾燥して精製品を得る。(収率85%)

次に鉄フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラカルボン酸の精製乾燥品をその8倍量のクロルスルホン酸に溶解し、80℃2時間加熱後氷に注入し、濾過、水洗する。この鉄フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラカルボクロライドを5℃の水に分散し、ヒドラジン・ヒドラートを加え、pH 6.5～7.5になるように10%炭酸ソーダ水溶液を滴加し、pH変化がなくなる迄常温にて6時間かきまぜて、濾過、水洗、乾燥させて、鉄フタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラカルボヒドラジドを得る。(収率

また、ヒドラジン・ヒドラートの代りに1-ジメチルヒドラジンを使用して、クロムフタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラキス(β, β-ジメチルヒドラジド)を得た。

- ② 空気極の製造

実施例1の②に準じて、触媒を添加しない炭素体を作り、これにクロムフタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラキス(β, β-ジメチルヒドラジド)をアルコール中で含浸させて、空気極を得た。

#### 比較例 2.

実施例2に準じてクロムフタロシアニン 4, 4', 4'', 4''' - テトラキス(β, β-ジメチルヒドラジド)の代りにクロムフタロシアニンを同量使用して空気極を得た。

#### 実施例 3.

- ① 銅フタロシアニン 3, 3', 3'', 3''' - テトラスルホヒドラジドの合成

銅フタロシアニンをその9倍量のクロルスルホン酸に溶解し、140℃6時間反応する。次に氷に注ぎ、沈澱を濾過、水洗する。濾過ケーキを5℃の水に分散し、pHを7.5～9.0に10%炭酸ソーダ水溶液を滴下しながらヒドラジン・ヒドラーを反応させる。反応後濾別し、水洗して乾燥することにより、銅フタロシアニン3, 3', 3'', 3'''-テトラスルホヒドラジドを得た。

#### ② 空気極の製造

実施例1に準じて銅フタロシアニン3, 3', 3'', 3'''-テトラスルホヒドラジド含有の空気極を得た。

#### 比較例3

実施例1に準じて銅フタロシアニン3, 3', 3'', 3'''-テトラスルホヒドラジドの代りに銅フタロシアニンを使用して空気極を得た。

#### 実施例4

① コバルト・フタロシアニン3, 3', 3'', 3'''

3'''-テトラキス(β, β-ジエチルヒドラジド)の合成

実施例3に準じて、銅フタロシアニンの代りにコバルトフタロシアニンを使用してコバルトフタロシアニン3, 3', 3'', 3'''-テトラスルホクロライドを得た。次に1, 1-ジエチルヒドラジンを反応せしめてコバルトフタロシアニン3, 3', 3'', 3'''-テトラキス(β, β-ジエチルヒドラジド)を得た。

#### ② 空気極の製造

実施例2に準じて、コバルトフタロシアニン3, 3', 3'', 3'''-テトラキス(β, β-ジエチルヒドラジド)を付着せしめた空気極を得た。

#### 比較例4

実施例4に準じて、コバルトフタロシアニンを付着せしめた空気極を得た。

実施例1～4, 比較例1～4の空気極の分極

特性を第1図～第4図に示す。

以上のように本発明の製造方法により得られた空気極は優れた分極特性を有するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1, 比較例1で得られた空気極の分極曲線を, 第2図は実施例2, 比較例2で得られた空気極の分極曲線を, 第3図は実施例3, 比較例3で得られた空気極の分極曲線を, 第4図は実施例4, 比較例4で得られた空気極の分極曲線を示し, 縦軸は電流密度(mA/cm<sup>2</sup>), 横軸は電位(V/SCB)を示すものである。

実施例1の分極曲線…① 比較例1の分極曲線…②

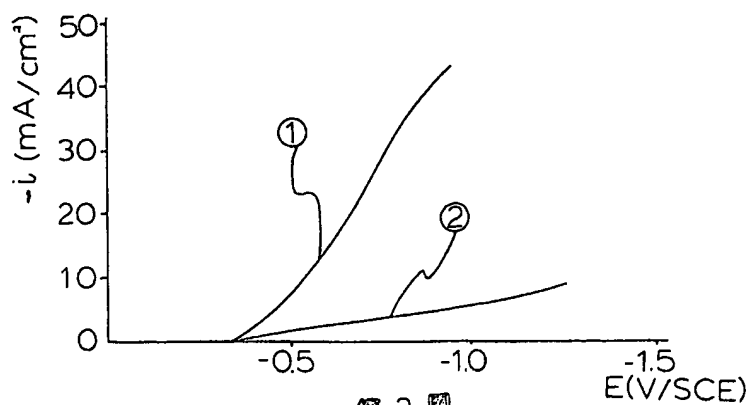
実施例2の分極曲線…③ 比較例2の分極曲線…④

実施例3の分極曲線…⑤ 比較例3の分極曲線…⑥

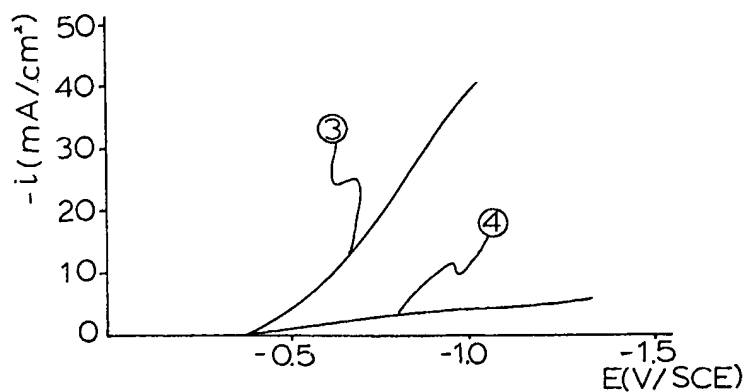
実施例4の分極曲線…⑦ 比較例4の分極曲線…⑧

特許出願人 ベンテる株式会社

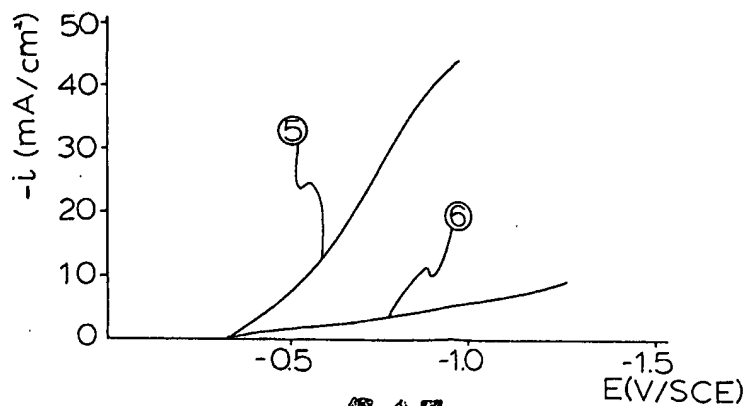
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

